

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03015116 A**

(43) Date of publication of application: **23 . 01 . 91**

(51) Int. Cl

**H01B 12/06  
B21F 19/00  
H01B 12/10  
H01B 13/00**

(21) Application number: **02013092**

(71) Applicant: **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**

(22) Date of filing: **22 . 01 . 90**

(72) Inventor: **HIKATA TAKESHI**

(30) Priority: **26 . 01 . 89 JP 64 19314  
01 . 03 . 89 JP 64 49463**

**SATO KENICHI**

**MUKAI HIDEO**

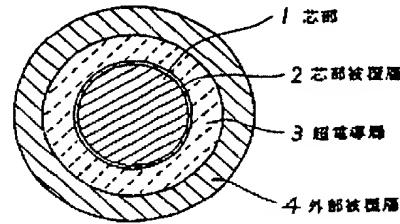
(54) **OXIDE SUPERCONDUCTOR WIRE AND ITS  
MANUFACTURE**

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To keep always a constant critical current density even if a magnetic field is applied from any direction by forming a specified superconductor layer surrounding a core part of a wire.

CONSTITUTION: A superconductor layer 3 is formed on the surrounding of a core part 1 in the way that specific crystal axis of the oxide superconductor is arranged to orient toward the core part 1. Due to that, crystals of the oxide superconductor having specific axis oriented to 360° different direction exist in the cross section in the diameter direction of the superconductor layer 3 and thus crystals of the oxide superconductor having the highest critical current density always exist in any parts against an applied magnetic field. As a result, even when the direction of the applied magnetic field differs at the parts, high critical current density parts exist while continuously aligning in the longitudinal direction. Critical current density is thus retained at high level as a whole.



A13

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-15116

⑬ Int. Cl. 5

H 01 B 12/06  
 B 21 F 19/00  
 H 01 B 12/10  
 13/00

識別記号

ZAA  
 G  
 ZAA  
 HC U

府内整理番号

8936-5G  
 8617-4E  
 8936-5G  
 7364-5G

⑭ 公開 平成3年(1991)1月23日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑮ 発明の名称 酸化物超電導線材およびその製造方法

⑯ 特 願 平2-13092

⑯ 出 願 平2(1990)1月22日

優先権主張 ⑯ 平1(1989)1月26日 ⑯ 日本(JP) ⑯ 特願 平1-19314  
 ⑯ 平1(1989)3月1日 ⑯ 日本(JP) ⑯ 特願 平1-49463

⑰ 発明者 日 方 威 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

⑰ 発明者 佐 藤 謙 一 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

⑰ 発明者 向 井 英 仁 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

⑰ 出願人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

⑰ 代理人 弁理士 深見 久郎 外2名

## 明細書

## 1. 発明の名称

酸化物超電導線材およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 異方性を有する酸化物超電導体の線材であって、

前記線材の芯部と、

前記酸化物超電導体の特定の結晶軸の方向が前記芯部に向いて配列するように前記芯部のまわりを取囲む超電導層とを備える、酸化物超電導線材。

(2) 異方性を有する酸化物超電導体の線材を製造する方法であって、

前記線材の芯部となる金属棒のまわりに金属シースを配置し、金属シースと金属棒の間に前記酸化物超電導体の粉末を充填して複合材とし、

前記金属シースの端面を前記金属棒の端面より大きくなるように前記複合材を端面加工する各工程を備える、酸化物超電導線材の製造方法。

(3) 異方性を有する酸化物超電導体の線材であって、

前記線材の芯部と、

前記酸化物超電導体の特定の結晶軸の方向が前記芯部に向いて配列するように前記芯部のまわりを取囲む超電導層とを備え、

前記超電導層が複数に分割して形成され、かつ半径方向よりも周方向に長い形状に形成されている、酸化物超電導線材。

(4) 前記複数の超電導層間に設けられる、電気抵抗の高い物質からなる高抵抗層をさらに備える、請求項3に記載の酸化物超電導線材。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

この発明は超電導線材、特に酸化物超電導体を用いた超電導線材に関するものである。

## 【従来の技術】

近年、複合酸化物焼結体が高い臨界温度で超電導性を示すことが報告され、この超電導体を利用した超電導技術の実用化が促進されようとしている。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>系酸化物は90Kで、BiPb<sub>2</sub>SrCaCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系酸化物は110Kで、超電導現

象を示すことが報告されている。

これらの酸化物超電導体は、比較的安価で入手が容易な液体窒素中で超電導を示すため、実用化が期待されている。これらの酸化物超電導体を、たとえば超電導マグネットの巻線等に使用する場合には、線材化する必要がある。ところが、これらの酸化物超電導体は異方性を有することは知られており、大きな臨界電流密度 ( $J_c$ ) を得るためにには、酸化物超電導体の結晶を特定の方向に配向させることが必要となる。従来は、金属パイプ内に酸化物超電導体の粉末を充填し、これを所定の径になるまで伸線加工した後、ロール圧延やプレス等で加工して酸化物超電導体の結晶を所定の方向に配向させたテープ状の線材としている。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような酸化物超電導体は、磁場が印加される方向により臨界電流密度が大きく異なるという異方性も有している。このため、テープ状線材にして酸化物超電導体の結晶を所定方向に配向させた場合において、テープの面に平

行な磁場が印加された場合と、垂直な磁場が印加された場合とでは、大きく異なる臨界電流密度となることが知られている。たとえば1 Tの磁場がテープ面に平行に印加された場合には  $1000\text{ A}/\text{cm}^2$  程度の臨界電流密度であるのに対し、垂直な磁場の場合にはほとんど電流が流れない。このような従来のテープ状線材をコイル状に巻き付けて超電導マグネットとした場合、コイルの端部分と中央部分とでは発生した磁場の印加方向が異なり、1つの線材において臨界電流密度の高い部分と低い部分とが生じる。線材としての臨界電流密度は、全体的なものであるため、臨界電流密度の低い部分が支配的となり全体としては高い電流密度は得られない。

酸化物超電導体は、常電導状態に達する以前に、内部に磁束が侵入する超電導体であることが知られている。磁束が動かないように固定することをピンニングと呼んでおり、大きな臨界電流密度を得るためにには、このピンニング力を高めることが必要である。

しかしながら、従来の酸化物超電導線材では、ピンニング力を高めるための工夫がなされておらず、したがって大きな臨界電流密度を有するものが得られていない。

この発明の主な目的は、どのような方向から磁場が印加されても常に一定の臨界電流密度を維持することのできる酸化物超電導線材およびその製造方法を提供することにある。

この発明の他の目的は、ピンニング力の向上により、より大きな臨界電流密度を有した超電導線材を提供することにある。

【課題を解決するための手段および発明の作用効果】

この発明に従う酸化物超電導線材は、異方性を有する酸化物超電導体の線材であって、線材の芯部と、酸化物超電導体の特定の結晶軸の方向が芯部に向かって配列するように芯部のまわりを囲む超電導層とを備えている。

この発明において異方性を有する酸化物超電導体は特に限定されるものではないが、たとえば B

$\text{IPbSrCaCuO}$  系酸化物や、 $\text{YBaCuO}$  系の酸化物などが挙げられる。またほとんどの酸化物超電導材料は、電流の流れ易さ等において異方性を有するものと考えられるので、ほとんどの酸化物超電導体に適用され得るものである。

この発明に従う製造方法は、線材の芯部となる金属棒のまわりに金属シースを配置し金属シースと金属棒の間に酸化物超電導体の粉末を充填して複合材とする工程と、金属シースの減面率が金属棒の減面率よりも大きくなるように複合材を減面加工する工程とを備えている。

金属シースの減面率が金属棒の減面率よりも大きくなるように複合材を減面加工する方法としては、たとえば金属シースと金属棒とで加工性の異なる材質を用いる方法がある。すなわち、金属棒には加工されにくい材質の金属を用い、金属シースには加工されやすい材質の金属を用いる。このような材質の選択により、金属棒の減面率を小さくし、金属シースの減面率を大きくすることができる。たとえば、酸化物超電導体として  $\text{BiPb}$

$\text{SrCaCuO}$  系酸化物を用いる場合、酸化物超電導体と反応しにくい金属として  $\text{Ag}$  があるが、この  $\text{Ag}$  を金属シースの材質として用い、 $\text{Ag}$  よりも加工されにくく金属、たとえば  $\text{Ni}$  を金属棒として用いる。この際  $\text{Ni}$  が酸化物超電導体と接して反応するのを防止するため、金属棒の表面を  $\text{Ag}$  等で被覆することが好ましい。

また、金属棒および金属シースに同じ材質の金属を用い、減面加工方法を工夫することによって、金属シースの減面率を金属棒の減面率よりも大きくしてもよい。

この発明において減面加工方法は、特に限定されるものではないが、たとえば、伸線、圧延およびスウェーブ加工等を用いることができる。

なお、この発明において、芯部は線材中1つであってもよいし、複数であってもよい。芯部を複数にする場合には、従来の化合物系の超電導線材におけるような多芯線の構造にすることができる。

この発明の酸化物超電導線材では、酸化物超電導体の特定の結晶軸の方向が芯部に向いて配列す

るよう芯部のまわりに超電導層が設けられている。このため、超電導層には径方向の断面において、特定の結晶軸を360度異なる方向に向いた酸化物超電導体の結晶が存在しており、印加される磁場に対し、最も高い臨界電流密度を示す酸化物超電導体の結晶がいずれかの部分に必ず存在している。したがって、この発明の酸化物超電導線材では、磁場の印加する方向は部分的に異なっていても、常に臨界電流密度の高い部分が線材の長手方向に連なって存在している。このため全体としての臨界電流密度を高く維持することができる。

この発明の製造方法では、金属シースの減面率を金属棒の減面率よりも大きくなるように複合材を減面加工している。このような減面加工を行なうことにより、金属シースと金属棒との間の隙間の厚みが減面加工をするにつれて薄くなり、この隙間に充填された酸化物超電導の粉末は、圧縮される。この圧縮により、酸化物超電導の粉末は、従来のテープ状線材の製造の場合と同様な力を受け、所定の方向に配列する。たとえば、酸化物超

電導体として  $\text{BiPbSrCaCuO}$  系超電導体を用いた場合には、C面に沿って剥離するので、C面と垂直なC軸が芯部に向いて配列する。 $\text{BiPbSrCaCuO}$  系酸化物超電導体では、C面の方向が最も臨界電流密度の高い方向であり、酸化物超電導体がこの方向に配向するように線材が製造される。また、線材の径方向の断面では、上述したように、C軸が芯部に向いて配列するように超電導層が形成されており、いかなる磁場の印加方向に対しても、最も臨界電流密度の高い部分が必ず存在する。したがって、この最も高い臨界電流密度の高い部分が、高磁場において電流輸送を請負うことになり、磁場の印加方向に影響を受けることなく、常に高い臨界電流密度が確保される。

この発明の超電導線材は、磁場の印加方向による依存性を有さず、いかなる磁場の印加方向に対しても高い臨界電流密度を示す。

また、この発明の製造方法によれば、高い臨界電流密度を示す超電導線材を簡易な工程でしかも生産性よく製造することができる。

この発明の酸化物超電導線材は、以上のような優れた利点を有するので、強磁場のもとで、特に磁場の分布が複雑である超電導マグネットを使用する分野において有用なものである。

この発明の1つの態様では、中心部のまわりに設けられる酸化物の超電導層を複数に分割することにより、酸化物超電導層とマトリックスとの間の境界を増加し、ピンニングとなる点を増やして、ピンニング力を向上させている。また、この態様においては、酸化物超電導層を半径方向よりも周方向に長い形状とすることにより、加工の際酸化物超電導層に周方向に対し垂直な力が加わるので、酸化物超電導層が長手方向に配向し、電流が流れやすくなる。

また、この態様では、複数の酸化物超電導層の間に電気抵抗の高い物質からなる高抵抗層を介在させている。電流として交流を流した場合、各酸化物超電導層間のマトリックス中を結合電流が流れれる。この結合電流は、交流通電の際のロスとなる。したがって、交流通電の際のロスを低下させ

るためには、この結合電流をできるだけ小さくする必要がある。この実施態様においては、複数の酸化物超電導層間に、電気抵抗の高い物質からなる高抵抗層を介在させることによって、この結合電流を小さくし、交流遮電の際のロスを低下させている。

高抵抗層を形成する物質としては、金属やセラミックス等を使用することができる。たとえばマトリックス金属として銀を用いた場合には、銀合金やステンレスなどの高抵抗層の材質として使用することができる。これらの材質を使用した場合には、マトリックスの強度の向上をも図ることができる。

#### 【実施例】

##### 実施例1

$Ba : Pb : Sr : Ca : Cu = 1, 8 : 0, 4 : 2 : 2, 3 : 3$  の割合となるようにそれぞれの酸化物の粉末を混合し、この混合粉末を  $800^{\circ}\text{C}$  で 2 回、次いで  $860^{\circ}\text{C}$  で 1 回仮焼結した。内径 8 mm、外径 12 mm の Ag シースに、厚み 0.

5 mm の Ag で表面を覆った直徑 3 mm の Ni 棒を挿入し、その隙間に仮焼結した酸化物超電導粉末を充填し、複合材とした。この複合材を引き抜き加工およびスウェージ加工により、直徑が 3 mm になるまで減面加工した。この減面加工後の線材を、 $840^{\circ}\text{C}$  で 100 時間熱処理し、その後さらに 2 mm まで減面加工し、さらに  $840^{\circ}\text{C}$  で 50 時間熱処理した。得られた超電導線材の断面を第 1 図に示す。第 1 図において、1 は芯部を示し Ni 棒を減面加工した部分である。2 は芯部被覆層を示し Ni 棒を被覆する Ag の層である。3 は超電導層を示す。4 は外部被覆層を示し、Ag の金属パイプを減面加工した部分である。

得られた超電導線材に磁場を印加し、印加磁場と臨界電流密度 ( $J_c$ ) との関係を測定した。また、同じ Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系超電導体を用いて作製した従来のテープ状線材に対し、テープ面と垂直方向およびテープ面と水平方向に磁場を印加させた場合の印加磁場と臨界電流密度との関係を第 2 図に示した。

第 2 図から明らかなように、この発明の超電導線材は、従来のテープ状線材に比べ、高磁場においても高い臨界電流密度を示している。また、磁場の印加方向を変化させた場合にも、印加磁場と臨界電流密度との関係には変化がみられず、この発明の超電導線材には異方性が存在していないことが確認された。

##### 実施例2

第 3 図は、この発明に従う好ましい 1 つの態様を示す断面図である。第 3 図において、酸化物超電導層 1-2 は、中心部のまわりに複数分割されて形成されている。酸化物超電導層 1-2 のまわりには、高抵抗層 1-3 が設けられており、高抵抗層 1-3 はマトリックス 1-1 と酸化物超電導層 1-2 との間に介在している。このため、それぞれの酸化物超電導層 1-2 の間に高抵抗層 1-3 が必ず介在することとなり、酸化物超電導層 1-2 の間の電気抵抗を高め、交流を通電した際に流れる結合電流を小さくしている。

##### 実施例3

上述の好ましい態様に従う実験例を以下に示す。  
 $Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 1, 8 : 0, 4 : 2 : 2, 2 : 3$  の割合となるように、粒径 1  $\mu\text{m}$  以下の、 $Bi_2O_3$ 、 $PbO$ 、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、および  $CuO$  の粉末を混合し、 $800^{\circ}\text{C}$  で 2 回仮焼した後、 $860^{\circ}\text{C}$  で焼結し、これを粉碎して粉末とした。この粉末を内径 10 mm、外径 12 mm の銀シース中に充填し、これを直徑 4 mm まで伸縮加工した。次に、内径 4 mm、外径 5 mm の銀-パラジウム合金シース中に、この伸縮加工した線材を挿入し、扇形の曲率をもった平角線に加工した。この銀-パラジウム合金シースは、最終的な超電導線材においては、高抵抗層となるものである。

この平角線を内径 6 mm、外径 8 mm の銀シース中に挿入し、中心部には銀の棒を挿入した。これを、直徑 3 mm まで伸縮加工し、 $845^{\circ}\text{C}$  で、50 ~ 200 時間焼結し、さらに 1.5 mm まで伸縮加工した後、 $845^{\circ}\text{C}$  で 50 時間焼結した。

得られた線材の断面を第 4 図に示す。第 4 図に

示されるように、線材の中心には銀の棒から形成された中心部25が配置され、この中心部25のまわりには5つの扇形平角線24が設けられている。扇形平角線24の中心には酸化物超電導層21が位置し、そのまわりには銀シースからなるマトリックス22が位置している。さらに、マトリックス層22のまわりには銀-パラジウム合金シースからなる高抵抗層23が設けられている。1層目の扇形平角線24のまわりには2層目の扇形平角線が6つ取囲むように配列されており、そのまわりには、さらに銀シースからなる最外層26が設けられている。

比較のため、第5図に示すような従来の超電導線材を作製した。第5図において、中心は酸化物超電導体31であり、このまわりに銀シース32が設けられている。この従来の線材を直径3mmまで伸線加工した後、上記の実施例と同様の熱処理を行なった後、伸線加工した。なお、伸線加工は、従来の超電導線材における超電導体31の断面積と第4図の実施例における酸化物超電導層2

また、実施例において説明したように、この発明の好ましい実施態様によれば、酸化物超電導層間に高抵抗層が介在するため、交流を通電した際、酸化物超電導層間に流れる結合電流が小さくなり、交流通電の際の損失を低減させることができる。

また、この実施例の超電導線材における酸化物超電導層は、中心部のまわりに設けられているものであるため、中心部に酸化物超電導層よりも減面加工されにくい物質を配置することにより、線材を減面加工した際、酸化物超電導層に圧縮応力を働かすことができ、酸化物超電導体の結晶を電流が流れやすい方向に配列させることができる。このことによって、さらに臨界電流密度を高めることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の一実施例を示す断面図である。

第2図は、第1図に示す実施例の酸化物超電導線材の印加磁場と臨界電流密度との関係を示す図である。

1の合計の面積とが同一になるように伸線加工した。この結果、直徑は1.5mmとなった。

7.7. 3Kで上記の実施例および比較例の線材の臨界電流密度を測定した。この結果、実施例の線材は8000~14000A/cm<sup>2</sup>の臨界電流密度を示したのに対し、比較例のものは1000A/cm<sup>2</sup>程度であった。

また、上記の実施例および比較例の線材に、60Hzの交流電流を通電し、交流ロスを測定したところ、実施例のものは、比較例のものに比べ、数分の1から10分の1程度であり、交流通電の際の損失が少ないことが確認された。

以上説明したように、この態様によれば、中心部のまわりに設けられる酸化物超電導層が、長手方向に沿って複数に分割して形成されているため、マトリックスと酸化物超電導層との間の界面がより多くなり、ピンニングとなる点が増えることによって、ピンニング力が向上する。このため、この態様の超電導線材では、従来の線材に比べ大きな臨界電流密度を示す。

第3図は、この発明の好ましい1つの態様を示す断面図である。

第4図は、この発明の好ましい1つの態様に従う実施例を示す断面図である。

第5図は、比較例としての従来の超電導線材を示す断面図である。

図において、1は芯部、2は芯部被覆層、3は超電導層、4は外部被覆層、11はマトリックス、12は酸化物超電導層、13は高抵抗層、21は酸化物超電導層、22はマトリックス層、23は高抵抗層、24は扇形平角線、25は中心部、26は最外層を示す。

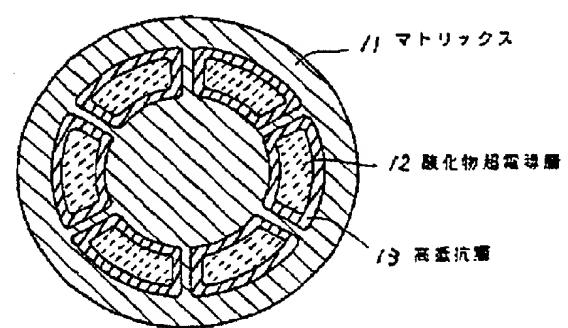
特許出願人 住友電気工業株式会社

代理人弁理士 深見久郎

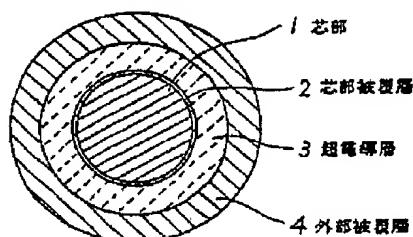
(ほか2名)



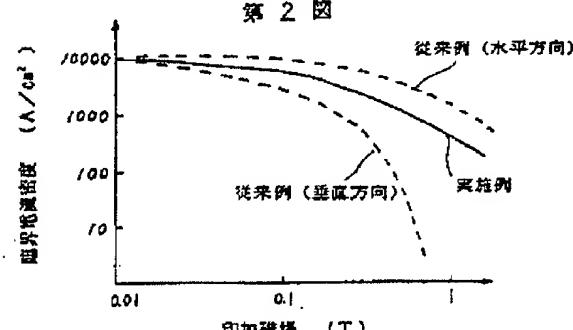
第3図



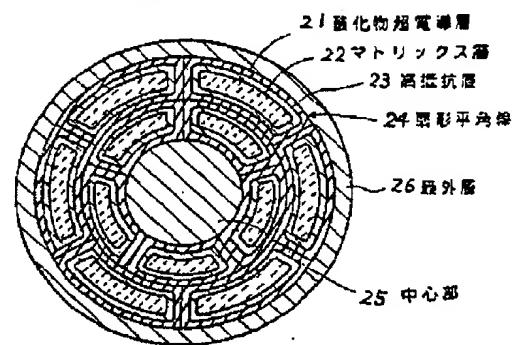
第1図



第2図



第4図



第5図

